

Brief abstract of JP39-014092

Japanese patent publication No. 39-14092 (Reference 3) is directed to an apparatus for introducing a liquid into a thermoplastic resin. As shown in Fig. 1, an apparatus includes an extruder 10, and injectors 34 for supplying a forming agent into the resin. The extruder 10 includes: a hopper 11 for receiving particles of a thermoplastic resin; a body including portions 12, 12a, and 12b; a cylindrical chamber 14 formed in the body; and a screw 15 disposed within the chamber 14. As shown in Fig. 2, the injector includes a spring 97 urging a valve body 60 to its closed position. A foaming agent is supplied into the injector through a conduit 86 and is injected through an orifice 56 when the pressure of the forming agent is greater than the spring force of the spring 97.

25 N 181 ①、②
(25 N 102)
(25 N 12)
(72 B 321)

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告
昭 39-14092
公 告 昭 39.7.20
(全 8 頁)

液状物質を熱可塑性樹脂中に分散した分散体の製造
方法ならびに装置

特 願 昭 36-47342
出 願 日 昭 36.12.28
優先権主張 1961.6.2 (アメリカ国)
発 明 者 アーダシヤス、アグエディス、アイカニ
アン
同 アメリカ合衆国マサチューセッツ州ウイ
ルブラハム、ストニーヒルロード880
エドガー、アーウィン、ハーディ
アメリカ合衆国マサチューセッツ州ロン
グメドウ、アーリントンロード99
出 願 人 モンサント、ケミカル、コンパニー
アメリカ合衆国ミズーリ州セントルイス、
ノースリンドバーグ、ブールバード800
代 表 者 ジュー、ラツセル、ウィルソン
代 理 人 弁理士 浅村成久 外3名

図面の簡単な説明

第1図は本発明に関する部分的に切断された側面図、
第2図は第1図に示された液体噴射装置の部分的に切断
した拡大図、第3図は第2図に説明した一般的形式の液
体の噴射装置に使用する改良型ノズルを部分的に切断し
た図である。

発明の詳細な説明

本発明は液状物質を熱可塑性樹脂中へ混合するための
方法と装置に関するものである。特に本発明は、熱可塑
性樹脂中へ常態で液状の発泡剤を混入すると同時に、得
られた発泡性樹脂組成物を押出す方法と装置に関するも
のである。

大部分の熱可塑性樹脂は、それらの実用される形に生
産されるに先立つて可塑剤、染剤、酸化防止剤、着火防
止剤、発泡剤等と混合される。実際にかかる樹脂組成物
を造るに当つては、成分を混合し次いでそれらを押出器
を通して流すが、この押出器の中で樹脂は融解し、他の
成分はこの融解した樹脂を通して均一に分散される。こ
の方法は熱可塑性樹脂中へ液状物質を混合するためには
充分受入れられない。何となれば液体は押出器中へ樹脂
の粒子を効率良く送り込むことを妨る傾向があるからで
ある。

押出器内の融解した熱可塑性樹脂中へ液状物質を噴射
することによつて上記の困難を克服することが提案され
た。この提案は少くとも2つの理由のために広く成功し

なかつた。第一に融解した熱可塑性樹脂中へ噴射される
液状物質は均一に分散されないことである。第二に熱可
塑性樹脂は、そこを通つて液状物質が押出器の中へ噴射さ
れる開口を塞ぐ傾向があることである。

本発明の目的は押出器内で融解した熱可塑性樹脂中
へ液状物質を噴射し得る所の押出器と噴射装置との新し
い組合わせを包含している。使用する噴射装置は、そこ
を通つて液体が樹脂中へ噴射されるオリフィス中へ融解
した樹脂が流れ込むことを防ぐような構造がとられている。

図は本発明を具体的に説明して、液状発泡剤は融
解した樹脂中へ噴射され、得られた組成物は吹込発泡樹
脂フィルムとして押出される。

第1図によれば、本装置は送込用ホッパー11を含む
押出器10、ボルト(示されていない)によつて一緒に
保持されている部分12、12a、12bを含む胴体、
胴体内にある円筒室14とスクリー15とから成る。
説明したように、押出器10は3つの機能帯即ち“A”
で示された樹脂帯と“B”で示された噴射帯と“C”で
示された拡散冷却帯に分れる。

A帯にはそこを通つて熱伝導液が図示されていない装
置で循環し得る室20を含む胴体部分12がある。スク
リー15は、左から右に巻いているらせん形の提状部
分16と18において最大に達するまで一様に直径が増
加する軸とからなっている。

B帯においてスクリー15は一定の径の軸をもつ、
液体噴射器の列34-34は放射状に胴体部分12bの
周りに配置されインサート(挿入部材)13-13の内
に据付けられている。液体噴射器34-34の詳細構造
は第2図に説明される。B帯にはまた室24があつて、
ここを通つて熱伝導液が図示されていない装置によつて
循環される。

O帯においては、スクリー15は一定の径の軸を持
つように示されているが、実際にはO帯の前方の部分
(即ちB帯に隣接している)においてスクリー15の軸
の直径はB帯の軸の直径よりもわずかに大きく、その径
はO帯の後部において減少していることが望ましい。胴
体部分12bには2つの分離した室38および38aが
あつて、これらを通して熱伝導液が図示されていない装
置によつて循環される。

普通の構造をもつたブローフィルムダイ(blow film
die)40が胴体部分12bの入口に接続されているが
図示されていない。ダイ40は環状の通路41とその中
心に置かれたマンドレル42を具え、このマンドレルに

は空気通路43がある。空気吹込管44は通路43へ空気を送るためについている。

第1図および第2図に示されたように、各液体噴射器34-34にはノズル50およびノズルホルダー80があり、これらはキャップナット70によつて固有の機能的関係に保たれている。キャップナット70は胴体部分12bのインサート13の中にある凹所にボルト72-72によつてしっかりと納められ、継ぎ輪74中にあるねちで止めたタップを通つて延長している。適当なガスケット(図示されていない)が液体を密封するようにインサート13の中にある凹所に入れられている。ノズル50はキャップナット70の中に、内部のシート71の上にあるシヨルダー59によつて支えられている。ノズルホルダー80の本体構成部分81は、その面82が定められた位置にノズル50を押しやるように、キャップナット70中にねちで止められている。本体構成部分81の面82とノズル50の面57とは、その間にガスケットが不必要なように密接している。

ノズル50は面51(室14の壁の肝要な部分である)を含み、液体室52はバルブシート54の中に終っている。排出オリフィス56はノズル50の室52と押出器の室14の間の連絡を行う。液体通路58は室52へ液体を誘導するためにノズル50の中に含まれる。

1個のバルブが(開放した状態で示されている)室52の中にあつて、本体部分60、軸62、円錐台面63、円筒形の延長部分64、円錐台形バルブ面66および円筒形の止め金68を包含している。本体部分60は室52の上部の領域を滑動してしかも密閉できるようにつくられている。同様にバルブ面66は、バルブ60が閉塞位置に落ちた時に室52の下部が密閉されるように密に造られている。

ノズルホルダー80は本体部分81、伸縮する圧縮キャップ100およびボンネット106から成る。本体部分81は液体通路84を含み、この液体通路はノズル50の液体通路58と連絡してシート85に終っている。また液体通路84と連絡して、円錐台面87に終っている。高圧液体系統86がある。面87はワッシャ-88およびねち止めされたキャップ89によつてシート85と密封された関係で押しつけられている。本体部分81はまた、その中にスピンドル94が滑動するようになつていて中央の円筒形溝92を包含している。スピンドル94の底部にある円筒形の凹所には、バルブ軸62が嵌合され、一方スピンドル94の頂部はスプリングの支持器96の底にある円筒形の凹所に固定されている。本体部分81はまた溝92と連絡しているより大きい円筒形溝95を包含している。第一スプリング支持器96、スプリング97および第二スプリング保持器98は室95の中におかれている。ねち止めされたスプリング圧縮キャップ

100は室95の上部内壁にあるねちで締められてスプリング97を圧縮している。調節スクリー-102はキャップ100の頂部に螺入され、スプリング97にかかる圧縮力を調節するために使われる。

ロングナット104はスクリー-102を望ましい位置で確実に保持する。ボンネット106はスプリング圧縮キャップ100の上にねち止めで被さつている。ガスケット108はボンネット106の底面と本体部分81の頂面との間に室95に対して液体通路110は本体部分81の中に置かれ、室95と連絡している。管112は液体通路110の末端にねち込まれ、室95へ入る液体を流出させる。

第1図および第2図に説明した具体例を操作するに当り、熱可塑性樹脂の粒子はホッパー11から直接室14へ送り込まれる。しかしながら図を解り易くするために、樹脂がスクリー-15の先端を通過するまで室14の中に樹脂は図示しなかつた。樹脂粒子はスクリー-提状部分16によりA帯を通つて送られる。樹脂が室14を通過して進む時、樹脂は融解し(室20を通つて熱伝導液体が循環することと室を通過する時に発生する摩擦熱の両者によつて)かつスクリー-15の軸の直径の増加につれ、室14の容積が減少するので実質的加圧下に置かれる。A帯における樹脂の温度と圧力とは樹脂が18を通る時に最大となる。

B帯ではペンタンのような液状の発泡剤が液体噴射器34-34のオリフィス56-56を通して室14へ入り、融解した樹脂を通して急速にかつ均一に分散される。液体噴射器の詳細な操作は後述する。

融解した樹脂はO帯へ入る時高温であり、かつ液状発泡剤が均一に分散されている。融解した樹脂を通して発泡剤の均一な拡散をさらに確実にするために、樹脂はO帯の前部において、室38を通る加熱流体を循環して加熱される。樹脂がO帯の後部を通つて進む時、その温度は室38aを通つて冷却液を循環させることによつて低下される。さらにO帯における樹脂にかかる圧力はダイの拘束作用によつて増加する。

O帯を去つた融解樹脂はダイ40へ入り、継目のない管45として通路41から押出される。管45は下降するピンチロール(図示しない)に導かれ、次いで管45を大きな袋に広げるために管44を通つて管45中へ空気が吹込まれる。

融解した樹脂中へ発泡剤を入れる方法は第2図によつて説明される。ペンタンのような発泡剤がB帯における樹脂に対する圧力よりも高い圧力で(ポンプは図示しない)管86の中へ送り込まれる。次に発泡剤が液体通路84、液体通路58を通つて液体室52へ送られる。この発泡剤はバルブ本体60の円錐台上へ圧力をおよぼし、第2図に示したような開放位置にバルブを押しやる。次いで発泡剤はオリフィス56を通つて押出器の室14へ

入る。

室14に入る発泡剤の流れを止めるためには、スプリング97の圧縮力以下に発泡剤に対する圧力を減少しさえすればよい。スプリング保持器96およびスピンドル94を通して作用しているスプリング97はバルブ本体60を閉鎖位置へ押しやる。その閉鎖位置において、円錐台形バルブ面66はバルブシート54に対して自身を密封し、円筒形ピン68はオリフィス56に定置する。通常実施に当つて発泡剤は、圧力が0とその最高直の間を振動するピストン作動ポンプによつて、液体噴射器中に送り込まれる。スプリング97の圧縮力はB帯中の樹脂圧力以上に固定され、オリフィス56は液状発泡剤が室14へ流れている時以外はいつでも封じられている。この働きで樹脂が室52に流れ込むことを防止し、液体噴射装置を閉塞することを防いでいる。

上記の項から本発明の好ましい具体例において、液状発泡剤は定常の流れにおいては融解した樹脂中には噴射されないで、むしろ断続的あるいは脈動している波動の中へ噴射される。さらに融解樹脂中へ液体の発泡剤を圧力差的に押込むには交互に開放しているバルブと閉鎖しているバルブを変えることになる。この作業の正味の効果は融解した樹脂の異なる部分へ異なる深さに液状発泡剤を噴射することになるであろう。液状の発泡剤があらゆる個々の位置から同等にあらゆる方向へ拡散した時において、この噴射の様子は融解した樹脂を通して液状発泡剤の均一な分布が得られるように仕向けている。

第3図は第2図に示された液体噴射装置34において使用され得るノズルの別態様を説明している。ノズル1150は面151（これは押出器の壁の一体の部分として働く）、液体室152、ノズル150の室152と押出器の室との間の連絡をするオリフィス153、および円錐台形バルブシート154を包含している。流体の通路158はノズル150の中に含まれ、液体を室152へ誘導する。

バルブ（開放状態で示されている）は滑動的にノズル150の中に置かれ、室152の上部を封している。このバルブは本体部分160、軸162、円筒形の延長部163と円筒形延長部163の端につける円錐台形バルブ面164から成つてゐる。バルブ面164とバルブシート154とは、バルブ160が閉鎖位置にあげられている時にノズルが封じられているように密に送られている。バルブの軸162は第2図について説明されたと同様にスプリングに対して作動的に付けられているが、異なる所はバルブ面164をバルブシート154と合わせるにはスプリングが伸びた状態にある。

操作に当つて、通常バルブはスプリングの伸張によつて閉鎖位置に保たれる。ペンタンのような発泡剤が管158を通つて液体室152へ送り込まれる。室152中の液体はバルブ面164の上にあつて、室152の液体圧力がスプリングの圧力を越えている時バルブを開放位置にさせ

る。室14への発泡剤の流れを止めるためには、室152中の発泡剤の圧力をスプリングの設定伸長力以下に減少しさえすればよい。

下記の実施例は本発明の原理と實際を技術者により明白にさせるために説明する。

実施例 1

第1図に説明した型の装置を用いて、発泡ポリスチレンの吹出フィルムを造つた。室14は直径2.5吋、全長120吋である。A帯は長さ50吋、B帯は長さ28"でC帯は長さ42吋である。スクリュ-提状部分16はその全長を通じて一定のピッチを持つてゐる。

A帯において、スクリュ-15の第1の7.5L/D部分は直径1.76吋の軸で、スクリュ-15の第二の5L/D部分は軸の直径が一樣に1.76吋から2.16吋まで増大し、スクリュ-15の第三の7.5L/D部分は軸の直径が2.16吋である。B帯においてはスクリュ-15は2.16吋の一定直径のルートをもつ。C帯においてはスクリュ-15の最初の7L/D部分はルートの直径が2.25吋で、スクリュ-15の最後の10L/Dは軸の直径が2.00吋である。室38は長さ約17吋で、室38aは長さが約25吋である。

細分されたけい酸カルシウムの1%を混合した約20メツシュのステレン単一ポリマー粒子を毎時117ポンドの割合で、ホッパー11から押出器へ送る。18を通過するようにして融解したステレン単一ポリマーは約390°Fの温度、約2200 p.s.i.の圧力である。B帯においては、ペンタンが融解したステレン単一ポリマー中へ約3000 p.s.i.の圧力で、毎時約8ポンドの割合で噴射される。ステレン単一ポリマーがC帯へ入る時に、その温度は約390°Fで、その圧力は約2200 p.s.i.である。ステレン単一ポリマーは、C帯の最初の17吋を通過している間に室38を通過して循環している熱油によつて約390°Fに保持され、次にまたC帯の最後の25吋部を通過している間に室38aを通過して循環している冷却剤によつて約295°Fの温度に冷却される。ステレン単一ポリマーがC帯を去る時の圧力は約2500 p.s.i.である。ステレン単一ポリマーはスクリーンおよびブレーカー・プレート（第1図に示していない）を通過して、約1500 p.s.i.の圧力で型へ入る。毎時約125ポンドの割合で吹込発泡ポリスチレンフィルムが得られる。このフィルムの密度は毎立方呎に付約6ポンドで、気泡の大多数は直径が約0.01吋以下である。発泡剤ペンタンの代りにn-ブタン、ジクロロ・ジフルオロ・メタンもしくはペンタン-液体炭酸混合物（95/5重量比）を用いて上記の例と比較した結果が得られた。

実施例 2

5%のトリス（2,3-ジブロモプロピル）ホスフェート5%を含むポリスチレンの非発泡シートを実施例1

に説明したと同様の装置を用いて造つた。ただし、(a)吹込フィルムダイは普通の構造のシート型で置き換え(b)A帯ではスクリーが、スクリー15の第1の7.5 L/D部で軸の直径1.90吋、スクリー15の第二の5 L/D部で軸の直径が一樣に1.90吋から2.30吋まで増大し、スクリー15の第三の7.5 L/D部で軸の直径が2.30吋である。

スチレン単一ポリマー粒子(約20メッシュ)はホッパー11から毎時約125ポンドの割合で押出器へ送られる。18を通過する時に融解したスチレン単一ポリマーは約425°Fの温度で約2200 p.s.i.の圧力の下にある。B帯において、トリス(2, 3-ジプロモプロピル)ホスフェートが融解した単一スチレンポリマー中へ、約2800 p.s.i.の圧力の下で、毎時約6.3ポンドの割合で噴射される。

スチレン単一ポリマーがD帯へ入る時、その温度は約425°Fで、その圧力は約2200 p.s.i.である。室38および38aを通じて熱油を循環することによつて、スチレン単一ポリマーはD帯を通る間約425°Fの温度に保持される。スチレン単一ポリマーがD帯を去る時の圧力は約2500 p.s.i.である。スチレン単一ポリマーは第1図には示されていないスクリーンおよびブレード・プレートを通り約1500 p.s.i.の圧力でシート型へ入る。

ポリスチレンシートが毎時130ポンドの割合で得られる。トリス(2, 3-ジプロモプロピル)ホスフェートはポリスチレンシートの中に均一に分散される。

本発明の押出装置は3つの別々の機能をもつ帯もしくは部分を含む押出器(好ましくは単なるスクリー押出器)からなる。押出器の第1のもしくはプラスチック帯は樹脂を融解させ次いで高温、高圧力の下で第二帯へ融解した樹脂を送り出す。第一帯におけるスクリーの構造および設計は種々広範囲の型がとられるが、典型的には流下の方へルートの直径を増加している一定のピッチをもつスクリーから成る。加熱装置は通常第一帯において樹脂の融解を行うためのものである。要すれば第一帯は2つの要素から成り、例えば第二の押出器のプラスチック帯とそこへ融解した樹脂を送る直列に設備されたプラスチック押出器を持つものである。

第二帯スクリーには種々の型がとられるが、通常は一定の直径の軸を持つ一定のピッチをもつたスクリーである。さらに第二帯におけるルートの直径は普通第一帯の出口におけるルートの直径と同一かもしくはそれよりわずかに小さいものである。第二帯もしくは噴射帯は融解した樹脂中へ液状物質を噴射するための特に設計された装置から成る。かかる噴射装置を多数使用することや室の壁の周囲へ放射状に配置することが望ましい。使用する噴射装置は、融解した樹脂の圧力よりも実質的に圧力の下で、押出器中へ液体を噴射することができる。

融解した樹脂の圧力よりも少くとも約500 p.s.i.高い圧力である。この噴射装置にはまた、液体が融解した樹脂中へ噴射されていない時には、液体を送り出すオリフィスを封する要件が含まれる。この特性は融解した樹脂が噴射装置のオリフィスを塞ぐことを防止している。密封するための要件として好ましくは、a排出オリフィスは、その送入口がバルブ面に経ていること、bバルブはオリフィスのバルブ面に対して密接しかつバルブ面を封するように共同的に作動すること、c第一の固定した圧力装置は、バルブ面と密接した関係においてバルブに働きかつバルブを動かすこと、およびd第二の圧力装置はバルブ面との密接な関係の外においてバルブに働きかつバルブを動かすことで、第二の圧力装置は噴射装置内の液体の圧力に感じかつ圧力によつて作動される。噴射装置内へ融解した樹脂の流れ込むことを防ぐためには、バルブ面に対して密接しかつバルブ面を封するようにバルブを動かす固定した圧力装置が、押出器の第二帯で樹脂の内部に生じた圧力を抑えなければならない。第1図および第2図において説明された液体噴射装置はこの望ましい操作上の特性を組合わせた、現在知られている最上の装置である。

押出器の第三帯は2つの機能を行う。先ず融解した樹脂上の圧力は型を通して樹脂を絞り出すに必要な水準まで増大される。第二に融解した樹脂はそれが実質的に型を離れる温度に冷却もしくはある場合には加熱される。樹脂を冷却もしくは加熱するためには、第三帯の後部は少くとも外的熱移動を包含しなければならない。押出装置の第二の長さによつて、時には第三帯の前部で比較的高温の下で融解した樹脂と液体との混合物を保持することが望ましい。結果において外的加熱装置によつて第三帯の前部の室壁を加熱するようにするのがよい。さらにスクリーのルート直径は第三帯の前部において増大され、摩擦熱が樹脂内で発生するであろう。しかしながらこの結果ルートの直径は第三帯の後部においては減少されることが望ましい。

押出装置に付属している型は熱可塑性樹脂を押出すために使われるどんな設計のものでもよい。適切な型は技術者にはよく知られ発表されている。

本発明の方法を実施するに当り、樹脂は押出器の第一帯において高温に加熱されかつ加圧下に置かれる。基本的には樹脂が第二帯へ入る時に置かれる。基本的には樹脂が第二帯へ入る時に比較的低い粘度を持つように、樹脂は高温に加熱される。融解した樹脂は粘度が、約 1.5×10^4 ポイズ以下で、特に約 6×10^3 ポイズ以下になるような温度に加熱しなければならない。実施上第一帯において樹脂を相当な圧力下におくことがよく、典型的には第一帯において樹脂に1700-2700 p.s.i.程度の圧力を持たせることが望ましい。

押出器の第二帯において、樹脂は普通第一帯における最高温度に保持される。要すればこの温度に樹脂を保持するために外部からの熱を供給するがよい。樹脂に混合される液状物質は、樹脂自体の内部で生じた圧力よりも実質的に高い圧力で、融解した樹脂中へ噴射される。特に液体は融解した樹脂の圧力よりも少くとも約500 p. s. i.、好ましくは少くとも1000 p. s. i. 高い圧力で、融解した樹脂中へ噴射することが望ましい。かかる高い圧力を用いるのは液体が融解した樹脂中へ相当な深さまで噴射されるようにするためである。このことは順次に融解した樹脂中へ液体が均一に分散することになる。

押出器の第三帯において融解した樹脂に対する圧力は、型を通じて樹脂を絞り出すために必要な程度に増大される。通常この圧力は少くとも約2500 p. s. i. の程度になる。さらに融解した樹脂は少くとも第三帯の後部において冷却される（希に加熱される）。樹脂が冷却もしくは加熱される正確な温度は押出される樹脂の性質や、樹脂の中へ分散される液体の性質や量等のような各種の条件によつて左右される。固有の排出温度を選定することはこの種の技術に通じている人々の知識で充分である。

押出器の第三帯を出た後、融解した樹脂と液体との均一な混合物は型を通じてフィルム、シート等のような所望の物理的形状に押出される。ポリスチレンと炭化水素発泡剤の混合物が図示したように押出される時、型における押出温度は285°Fないし315°Fにしなければなら

本発明の方法に使用される熱可塑性樹脂はセルロースエーテルおよびセルロースエステル、例えばエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロース・アセトトープチレート；ポリカーボネート；ポリアミド；ポリエステル；ポリホルムアルデヒド；ビニルハライドのようない種々のビニリデン基 $\text{CH}_2=\text{O}$ を含むモノマー化合物の単一ポリマーおよびコポリマー、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン；オレフィン例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン；カルボン酸のビニルエステル例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルベンゾエート；ビニルエーテル例えばビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル；不飽和カルボン酸およびその誘導体、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、1個ないし18個の炭素原子を含むアルコールのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル；ビニル芳香族化合物例えばスチレン、ビニルトルエン、パラエチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、オルソクロロスチレン、2, 5-ジクロロスチレンおよびビニルナフタレン；および上記の型のビニリデンモノマーとアルファ-およびベータ-不飽和多カルボン酸およびその誘導体例えば無水マレイン酸、ジエチルマレエート、ジブチルマレエート等と

のコポリマー等である。2種もしくはそれ以上の熱可塑性樹脂の混合物、例えばポリスチレンと天然ゴムのようなゴム状ジエンポリマーとの混合物、ブタジエン-スチレンコポリマー、ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー等を使用することができるし、また時には好ましい。モノマーのスチレンだけを、もしくはアクリロニトリルのような他のモノマーとの混合物をゴム状のジエンポリマーの存在の下でグラフト重合して造つたスチレングラフトコポリマーは優先的に使用される。特に少くとも550重量%のスチレンを重合して得られたスチレンポリマー、例えばスチレン単一ポリマーやアクリロニトリル、メチルメタクリレート、アルファ-メチルスチレン、ブタジエン等のようなビニリデンモノマーとスチレンとのコポリマーは好適である。

好適な各種の液状物質は本発明による樹脂中へ混合し得る。要すればワックスのような低融点固体も融解されて本発明の方法によつて樹脂中へ噴射される。2000 p. s. i. ないし3000 p. s. i. の程度の圧力下で、0°C以上の温度において消化し得るような液化ガスもまた固有の条件下で使用し得る。しかし本発明は揮発性液状発泡剤を熱可塑性樹脂中へ混合することにおいて特に価値がある。

本発明に使用し得る発泡剤は、液状において融解した樹脂中へ噴射し得る揮発性化合物である。用いられるこの発泡剤は、非反応性の有機化合物で、熱可塑性樹脂に対して精々溶けるか溶けない位の溶解性をもち、大気中の沸点が約-10°Cないし約100°Cの範囲のもので特に約10°Cないし80°Cのものであることが好ましい。これらには例えばブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；例えばエチルクロライド、プロピルクロライド、イソプロピルプロマイド、ブチルクロライドのようなハロゲン化脂肪族炭化水素や特にジクロロジフルオロメタン、モノクロロ・トリフルオロメタン、トリクロロ・モノフルオロメタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロ-1, 2-ジフルオロエタンのような過クロロフルオロ炭素化合物および米国特許第2848428号の第3段、30行から41行に発表されているこれらに対応する過クロロフルオロ炭素化合物；エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン等のような脂肪族アミン；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルエチルエーテル、エチルイソプロピルエーテル等のような脂肪族エーテル；アセトアルデヒド等が包含される。使用し得る他の発泡剤の表は米国特許2681321号を参照されたい。上記発泡剤の2種もしくはそれ以上の混合も使用し得る。良好な結果は脂肪族炭化水素（上述のような）と炭酸ガスとの混合物について得られたと思う。典型的にかような混合物は70重量%ないし99.98重量%の脂肪族炭化水素とこれに対応して30重量%ないし

0.2重量%の炭酸ガスを含有するものである。

要すれば上記の型の発泡剤を主とし、熱可塑性樹脂に対して溶解作用をもつ少量の有機化合物から成る混合物を使用することができる。かかる混合物は典型的に70重量%ないし98重量%の発泡剤とこれに対して30重量%ないし2重量%の熱可塑性樹脂に対して溶解作用をもつ有機化合物から成る。熱可塑性樹脂に対して溶解作用をもち使用し得るこれらの有機化合物の典型的ものはアセトン、メチレンクロライド、スチレンモノマー、ベンゼン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム等である。好ましくはこれらの有機化合物は大気中での沸点が約80℃より高くないことである。

本発明の方法によつて熱可塑性樹脂中へアセトン、メチレンクロライド、スチレンモノマー、ベンゼン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム等である。好ましくはこれらの有機化合物は大気中での沸点が約80℃より高くないことである。

本発明の方法によつて熱可塑性樹脂中へ発泡剤を混合する時、最後に製造される押出された発泡樹脂の気孔の大きさを減少する物質の少量を樹脂と混合することが望ましい。この作用を行う物質の例は細分されたけい酸カルシウムと米国特許第2911382号に発表されたある水和塩である。

本発明は最初において、押出された発泡した熱可塑性樹脂の製造に関するもので、泡のない樹脂組成物にも受け入れられるし、発泡性の樹脂組成物でもよい。本発明の具体例において融解した樹脂と液状発泡剤との均一な混合物とが型から排出された時直ちに急冷される。型を離れる時に樹脂を急冷する工程はオーストラリア出願番号43716(1958年)に発表された方法で行うことができる。かくて得られる発泡性樹脂組成物は小球状に刻まれて、モールディング等に使われる。

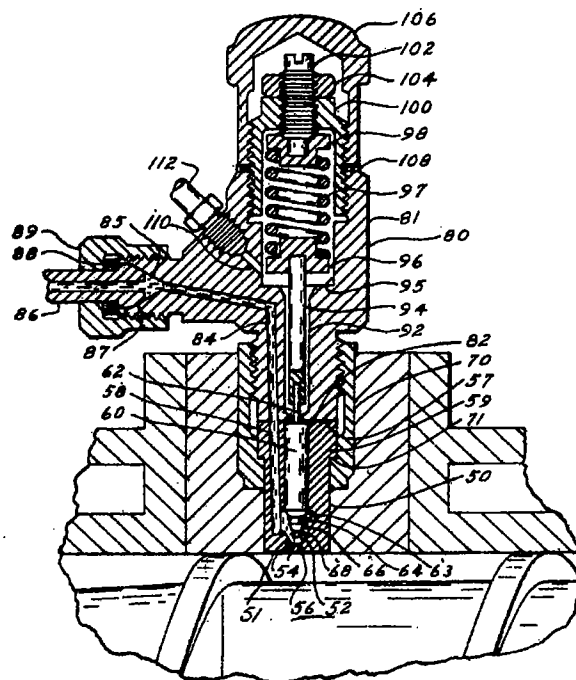
上記の説明や実施例や付図は本発明を解明するために発表した。これらを本発明の意図および目的から離れることなく種々変化変更し得ることは技術者には明白である。本発明は特許請求の範囲記載の装置および方法であるが、下記の装置および方法を包括するものである。

- 1 (1)液体を送入するノズルの面が実質的に室の壁の一部として欠くことのできない液体送入ノズルと、
- (2)上記ノズルの面にあるオリフィスの原料入口がバルブ面内に終つていような上記オリフィスと、
- (3)オリフィスのバルブ面に着座し、かつバルブ面を封ずるのに適した協作動作するバルブと、
- (4)バルブ面との関係において、バルブに作用してバルブを動かす第一の固定された圧力装置と、
- (5)バルブ面に関係なく、噴射装置内の液体の圧力に感じて作動するところの第二の圧力装置とから成る室の壁を通して液体を噴射することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の装置。

求の範囲第2項記載の装置。

- 2 (1)aオリフィスと連結してオリフィスの入口におけるバルブシートに終つてい液体室と、b液体室と連絡している液体通路と、c上記の液体室に滑動的に取付けられ、その上部を封じられたバルブ本体と、d上記バルブ本体によつて支えられ液体室中へ延びている第一の円錐台形の面とe第一の円錐台形の面から液体室の中へ延びている上記バルブ本体の円筒形延長部分と、f円筒形延長部分によつて支えられ、オリフィスの入口においてバルブシートに対して取付けられた第二の円錐台形の面と、g第二の円錐台形の面から延びてオリフィスの中に取り付けられた円筒形のピンとを含む液体送入ノズルと；
- (2)バルブ本体の上に保持され、バルブ本体と液体を封じた位置に動かす第一の固定した圧力装置と；
- (3)ノズルの液体室中へ、バルブ本体上に保持されている固定した圧力装置の圧力以上で液体を送入するための装置とを特徴とする上記第2項記載の装置。
- 3 (a)押出器の第三帯において融解した樹脂と発泡剤の液体との混合物に対する圧力を増加した後、押出器の第三帯の少くとも後部において融解した樹脂と発泡剤の液体との混合物を冷却すること、
- (b)冷却した上記混合物を押出器の第三帯から型に押出して密度の小さい発泡熱可塑性樹脂を造ることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。
- 4 熱可塑性樹脂が、少くとも50重量%においてスチレンを重合させたスチレンポリマーであることを特徴とする上記第3項に記載の方法。
- 5 発泡剤の液体が、大気中で約-10℃ないし約100℃の範囲の沸点をもつ脂肪族炭化水素であることを特徴とする上記第4項記載の方法。
- 6 発泡剤の液体が、パークロロフルオロカーボンであることを特徴とする上記第4項記載の方法。
- 7 発泡剤の液体が、a大気中で-10℃ないし100℃の範囲の沸点をもつ脂肪族炭化水素とb二酸化水素との混合物であることを特徴とする上記第4項記載の方法。
- 8 a押出器の第一帯においてポリスチレンが少くとも約390°Fの温度までが熱されること、b押出器の第二帯を通じて融解したポリスチレンが少くとも390°Fの温度に保持されていること、c押出器の第二帯において融解したポリスチレン中へ液状炭化水素と噴射することおよび該炭化水素が大気中で約10℃から80℃の範囲の沸点をもつこと、d押出器の第三帯において融解したポリスチレンと液状炭化水素との混合物に対する圧力を増加した後、上記混合物を約285°Fないし315°Fの温度に冷却することを特徴とする上記第4項記載の方法。

第 2 图



第 3 图

